

**METHOD FOR FORMING SILICON OXIDE FILM**

Patent Number: JP9251997  
Publication date: 1997-09-22  
Inventor(s): NARA AKIKO; ITO HITOSHI  
Applicant(s): TOSHIBA CORP  
Requested Patent: JP9251997  
Application Number: JP19960060972 19960318  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/316; H01L21/31  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

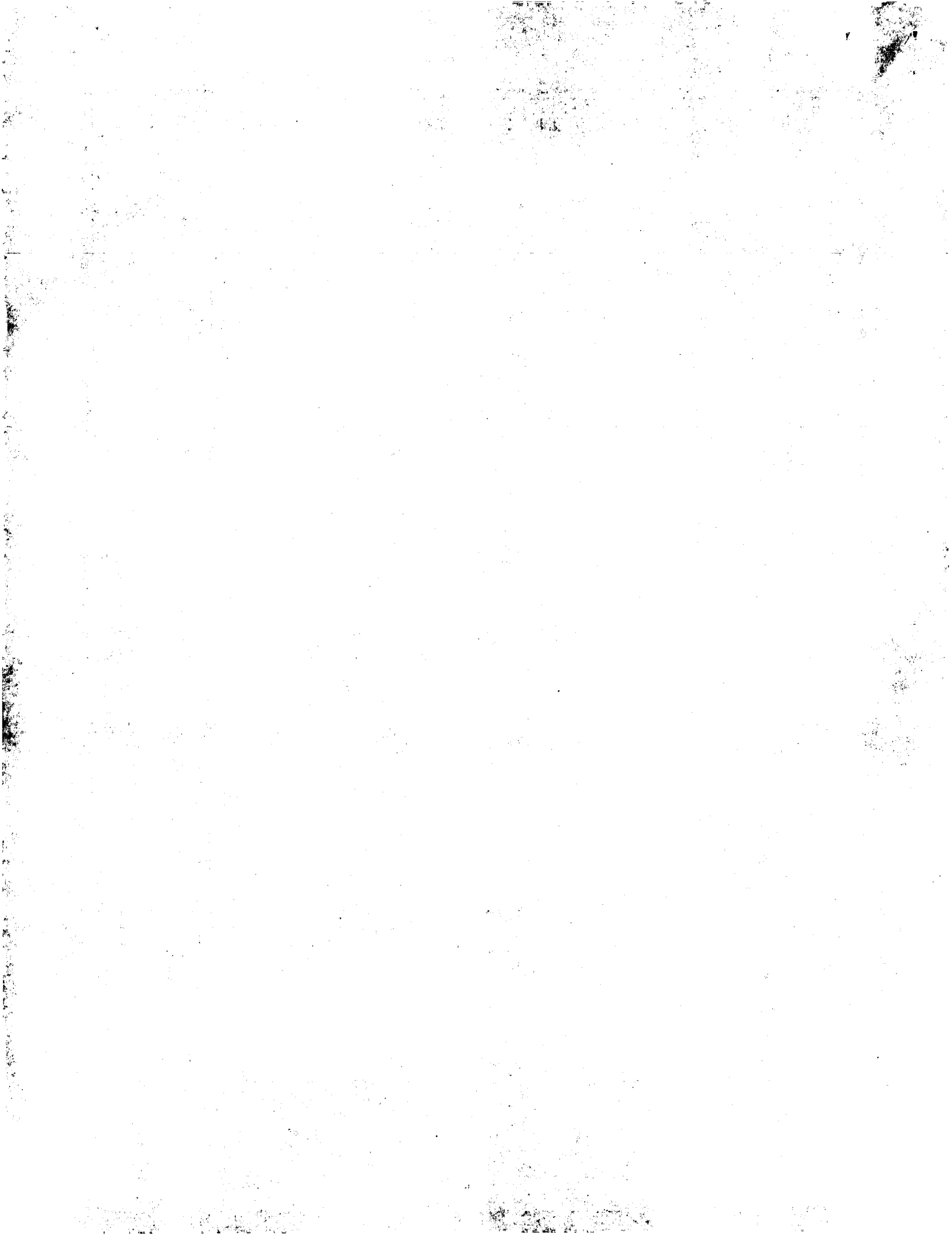
---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce a remaining functional base which is a deterioration cause of film quality without giving an adverse influence to an underlayer, by a method wherein a substance which selectively acts on an organic functional base included in a silicon oxide film is added to material gas composed of oxygen source gas and organic system silane gas so that a silicon oxide film is formed on a substrate by a CVD method.

**SOLUTION:** By use of oxygen source gas and organic system silane gas as material gas, a substance which selectively acts on an organic functional base included in a silicon oxide film is further added thereto so that silicon oxide film is formed on a substrate 104 by a CVD method. For this reason, a substrate support pedestal 103 for supporting the substrate 104 such as a silicon substrate etc., is provided in a vacuum bath 101, and the vacuum bath 101 is connected to a pipe 105 for supplying oxygen source gas, a pipe 115 for flowing tetramethylsilane as organic system silane, a pipe 125 for flowing toluene as an additive substance for improving film quality and a pipe 130 for flowing nitrogen gas.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-251997

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X
21/31			21/31	C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平8-60972

(22)出願日 平成8年(1996)3月18日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 奈良 明子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 伊藤 仁

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

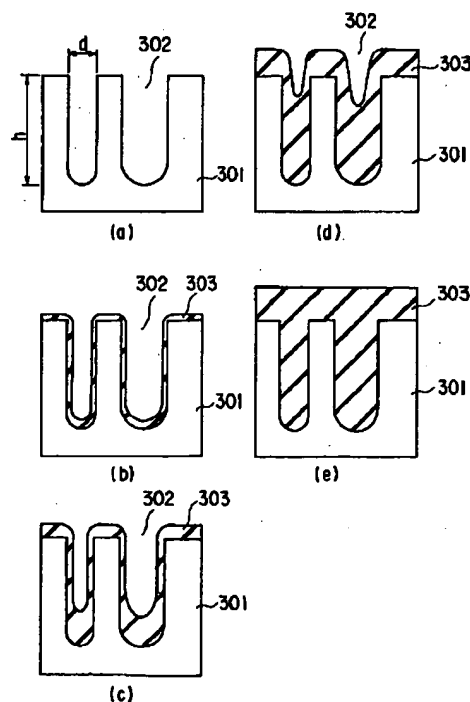
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 シリコン酸化膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】有機系シランを用いた凝縮CVD法により高品質のシリコン酸化膜を形成すること。

【解決手段】原料として、シリコン源のTMSおよび酸素源のO<sub>2</sub>の他に、膜質劣化の原因となるアルキル基等の有機官能基の残存量を効果的に少なくできるトルエンを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】原料ガスとして酸素源ガスおよび有機系シランガスをを用いたCVD法によりシリコン酸化膜を基板上に形成するシリコン酸化膜の形成方法であって、前記原料ガスに、前記シリコン酸化膜中に含まれる有機官能基と選択的に反応する物質を添加することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項2】原料ガスとして酸素源ガスおよび有機系シランガスをを用いたCVD法によりシリコン酸化膜を基板上に形成するシリコン酸化膜の形成方法であって、前記原料ガスに、前記シリコン酸化膜中に含まれる有機官能基と選択的に反応する物質を添加し、前記基板の温度を、前記酸素源ガスと前記有機系シランガスとの反応生成物の融点以上沸点以下の温度、かつ前記物質の分圧が該物質の飽和蒸気圧以下になる温度に設定することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項3】原料ガスとして酸素源ガスおよび有機系シランガスをを用いたCVD法によりシリコン酸化膜を基板上に形成するシリコン酸化膜の形成方法であって、前記原料ガスに、前記シリコン酸化膜中に含まれる有機官能基と選択的に反応する物質を添加し、前記基板の温度を、前記有機系シランの分圧が該有機系シランの飽和蒸気圧以上になる温度、かつ前記酸素源ガスと前記有機系シランガスとの反応生成物の分圧が該反応生成物の飽和蒸気圧以下になる温度、かつ前記物質の分圧が該物質の飽和蒸気圧以下になる温度に設定することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項4】前記シリコン酸化膜をCVD法により形成する成膜室内の領域のうち、基板以外の領域の少なくとも一部の領域の温度を、前記物質と前記有機系シランガスとが反応する温度および前記物質と前記反応生成物とが反応する温度の少なくとも一方の温度以上に設定することを特徴とする請求項2または請求項3に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項5】前記物質は、フェニル基またはシリコンを含む物質であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載のシリコン酸化膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CVD法によりシリコン酸化膜を形成するシリコン酸化膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIの集積度が増し、素子の微細化が進んだ半導体装置においては、細く、高アスペクト比のトレンチ溝を絶縁膜で埋め込んだ素子分離構造や、多層配線技術を駆使した微細化された配線構造が要求されている。

【0003】このため、下層配線と上層配線とを絶縁分離する層間絶縁膜においては、半導体基板上に形成され

た微細かつ高アスペクト比を有する配線間を均一に埋め込む技術に対する要求はますます厳しくなっている。

【0004】近年、この課題に対する有力な解決策としてテトラエトキシシラン（以下、TEOSと略記する）とオゾン（ $O_3$ ）との反応を用いるCVD法が盛んに研究され実用化されている。

【0005】これはTEOSを気化し、これをオゾンと一緒にCVD反応室に導入して、化学反応でシリコン酸化膜を基板上に形成するものである。TEOS/ $O_3$ を用いたCVD法で形成したシリコン酸化膜は段差被覆性、埋め込み平坦化等に優れている。しかも、TEOSは自己発火性もなく、半導体装置の製造工程上極めて安全な材料である。

【0006】しかし、TEOS/ $O_3$ を用いたCVD法で形成したシリコン酸化膜は、その緻密性、クラック耐性、絶縁性等の膜質の点で問題を残しており、この問題を軽減するためには、成膜時には600～700℃程度の温度で基板を加熱する必要がある。したがって、アルミ配線上にTEOS/ $O_3$ を用いたCVD法でシリコン酸化膜を形成する場合、アルミ配線を著しく劣化させる欠点がある。

【0007】そのため、TEOSと $O_2$ をプラズマ中で反応させシリコン酸化膜をアルミ配線上に薄く形成した後、その上にTEOS/ $O_3$ を用いたCVD法で段差被覆性の優れたシリコン酸化膜を形成し、さらに再びプラズマCVD法でシリコン酸化膜を形成して、多層構造のシリコン酸化膜を形成することが行なわれている。

【0008】また、TEOS/ $O_3$ を用いたCVD法で形成されたシリコン酸化膜には、下地の配線パターンの粗密に依存した膜厚依存性がある。例えば、パターンが疎な場合は、パターンが密な場合に比較して膜厚が薄くなる。この場合、パターンが疎である領域が厚くなるまで成膜を行なうと、パターンが密である領域の膜厚は必要以上に厚くなる。

【0009】このような不都合を解決し、一定の膜厚にするためには、パターンが疎である領域の膜厚を十分に厚くしたうえで化学機械的研磨法（以下、CMP法と略記する）によって研磨する工程が必要である。

【0010】しかし、このCMP法を用いて膜を平坦化させる工程に先立って、ストッパーとなる多結晶シリコン膜をパターンが疎である領域に形成するためのパターンニング工程が必要になるなどの工程の複雑化を伴う。

【0011】さらに、TEOS/ $O_3$ を用いたCVD法で成長させたシリコン酸化膜は流動性を膜厚0.1 $\mu m$ 以上で示す。このことから、開口部幅が0.2 $\mu m$ 以下の狭い溝の埋め込みの際には、シリコン酸化膜は流動性を示さず、膜中にボイドが発生する。このため、0.2 $\mu m$ 以下の狭い溝を埋め込む際に、低温でより良好な流動性を有し、しかも平坦なシリコン酸化膜の形成方法が望まれている。

【0012】この一つとして、有機系シランガスと、オゾンまたは酸素ラジカルとを気相CVD炉内で反応させ、この反応生成物が基板上で液化する温度に基板温度を保ち、凝縮させる堆積方法がある（以下、凝縮CVDという）。

【0013】凝縮CVD法によれば、微細で高アスペクト比のトレンチ溝の底部に液体が流れ込むような堆積形状を示すシリコン酸化膜を形成できる。さらに、凝縮CVD法によれば、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の狭い電極間や素子分離領域に、ボイドを形成することなく、かつ表面が極めて平坦になるようにシリコン酸化膜を埋め込むことが可能となる。

【0014】しかし、上述した有機系シランと、酸素ラジカルまたはオゾンとの反応を用いた凝縮CVD法により形成されたシリコン酸化膜は、膜密度が低く、クラックが発生しやすいなどの欠点がある。

【0015】これは有機系シランに含まれる有機官能基または有機物がシリコン酸化膜の堆積時に該膜中に取り込まれ、後の熱工程によって有機物または有機官能基の一部が離脱することにより、シリコン酸化膜に収縮が起こり、同時に応力がかかるなどの問題が発生しているためである。

【0016】また、シリコン酸化膜中に取り込まれた有機官能基等の一部が該膜中で凝縮し、この有機官能基等が後工程の熱処理によってシリコン酸化膜から脱出して、シリコン酸化膜がポーラス化するという欠点もある。

【0017】これらの欠点は、以下に説明するように、シリコン源である有機系シランに含まれている有機官能基等がシリコン酸化膜中に取り込みやすい特性を有しているためである。

【0018】シリコン酸化膜は、有機系シランと酸素ラジカルとは次のような反応を経て形成されと考えられる。まず、反応室中に導入された有機系シラン（例えばTEOS）は、酸素ラジカルによってその $(\text{Si}-\text{O})-(\text{C}_2\text{H}_5)$ のボンドが分断され、 $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{OH}$ が形成される。さらに、この $\text{Si}-\text{OH}$ と $\text{HO}-\text{Si}$ の間で脱水反応により $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を含む重合体 $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ が形成される。

【0019】この反応を繰り返し、 $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-\text{Si}-\text{O}-((\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)-\text{O})_n-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ が形成される。このような反応を気相中で連続的に起こすことによって、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を複数個含む大きな分子量の重合体が気相中間体として生成される。

【0020】この重合体は $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ のネットワークだけでなく、アルコキシ基を多量に含んだ分子であり、これは原料のTEOSより低い蒸気圧を有する。このため基板温度を、TEOS分圧がTEOS飽和蒸気圧

以下になる温度、かつ重合体の分圧が重合体の飽和蒸気圧以上になる温度に設定することによって、基板上ではTEOSが凝縮することなく、選択的に重合体のみが凝縮し堆積が起こる。

【0021】このとき、重合体は、アルコキシ基を含んだまま基板上をマイグレートし、基板上にシリコン酸化膜として堆積し、その際にアルコキシ基も膜中に取り込まれる。

【0022】しかし、気相中で酸素ラジカルによって $(\text{Si}-\text{O})-(\text{C}_2\text{H}_5)$ の分断が進み、重合体のほとんどが $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ のネットワークで占められ、アルコキシ基を含まないような場合、この重合体は $\text{SiO}_2$ の細かいダスト状となって堆積し、基板上では凝縮することはない。

【0023】すなわち、凝縮CVD法において流動性を発現するためには、重合体を基板上で凝縮させ、さらに表面反応によって狭い溝部に流れ込んだ形状を有し、表面が平坦な酸化膜を堆積する際に、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合の周囲にアルコキシ基を含んでいることが必須となる。

【0024】しかし、膜中にアルコキシ基を含むことにより、膜の緻密性が下がり、またこれらのアルコキシ基が後の熱処理時に離脱することによる膜べり、応力によるクラックの発生、さらに膜中の炭素による絶縁性の劣化等の問題が生じる。

【0025】このような問題を解決するには、有機官能基等が熱分解により膜中から取り除かれる温度、つまり、 $600^\circ\text{C}$ 程度の温度で基板を加熱すれば良い。しかし、これでは、アルミ配線上にTEOSを用いる凝縮CVD法によりシリコン酸化膜（ $\text{SiO}_2$ 膜）を成膜する場合、アルミ配線を著しく劣化させる問題が生じる。

【0026】一方、凝縮CVD法によってシリコン酸化膜を形成し、このシリコン酸化膜を酸素ラジカルまたはオゾンにさらすことによって、膜を十分に酸化し膜中の有機官能基等を低減する方法がある。

【0027】しかし、この方法による酸化は表面から数百オングストロームまでの深さまでしか酸素ラジカルやオゾンの影響が及ばず、膜中深さ方向に均一に酸化することはできず、表面の有機官能基等しか効果的に除去できないという問題がある。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、従来のシリコン源として有機系シランガスを用いた凝縮CVD法では、シリコン酸化膜内にアルコキシ基が残存し、シリコン酸化膜の膜質が劣化するという問題があった。

【0029】シリコン酸化膜内に残存したアルコキシ基は例えば $600^\circ\text{C}$ 程度の基板加熱により除去することはできるが、この場合、下地（例えばAl配線）に悪影響が生じるという問題があった。

【0030】また、下地に悪影響を与えない低温でのア

ルコキシ基の除去方法としては、シリコン酸化膜に酸素ラジカルやオゾンなどの活性種を照射する方法があるが、この場合、シリコン酸化膜の表面のアルコキシ基しか効果的に除去できないという問題があった。

【0031】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、下地に悪影響を与えずに膜質の劣化原因となる有機官能基の残存量を十分に少なくできる有機系シランガスを用いたCVD法によるシリコン酸化膜の形成方法を提供することにある。

【0032】

【課題を解決するための手段】

【概要】上記目的を達成するために、本発明に係るシリコン酸化膜の形成方法（請求項1）は、原料ガスとして酸素源ガスおよび有機系シランガスを用いたCVD法によりシリコン酸化膜を基板上に形成するシリコン酸化膜の形成方法であって、前記原料ガスに、前記シリコン酸化膜中に含まれる有機官能基と選択的に反応する物質を添加することを特徴とする。

【0033】また、本発明に係る他のシリコン酸化膜の形成方法（請求項2）は、原料ガスとして酸素源ガスおよび有機系シランガスを用いたCVD法によりシリコン酸化膜を基板上に形成するシリコン酸化膜の形成方法であって、前記原料ガスに、前記シリコン酸化膜中に含まれる有機官能基と選択的に反応する物質を添加し、前記基板の温度を、前記酸素源ガスと前記有機系シランガスとの反応生成物の融点以上沸点以下の温度、かつ前記物質の分圧が該物質の飽和蒸気圧以下になる温度に設定することを特徴とする。

【0034】また、本発明に係る他のシリコン酸化膜の形成方法（請求項3）は、原料ガスとして酸素源ガスおよび有機系シランガスを用いたCVD法によりシリコン酸化膜を基板上に形成するシリコン酸化膜の形成方法であって、前記原料ガスに、前記シリコン酸化膜中に含まれる有機官能基と選択的に反応する物質を添加し、前記基板の温度を、前記有機系シランの分圧が該有機系シランの飽和蒸気圧以上になる温度、かつ前記酸素源ガスと前記有機系シランガスとの反応生成物の分圧が該反応生成物の飽和蒸気圧以下になる温度、かつ前記物質の分圧が該物質の飽和蒸気圧以下になる温度に設定することを特徴とする。

【0035】また、本発明に係る他のシリコン酸化膜の形成方法（請求項4）は、上記シリコン酸化膜の形成方法（請求項2、請求項3）において、前記シリコン酸化膜をCVD法により形成する成膜室内の領域のうち、基板以外の領域の少なくとも一部の領域の温度を、前記物質と前記有機系シランガスとが反応する温度および前記物質と前記反応生成物とが反応する温度の少なくとも一方の温度以上に設定することを特徴とする。

【0036】ここで、前記領域は、前記酸素源ガスの供給口、前記有機系シランガスの供給口および前記物質の

供給口より下流側（前記酸素源ガス、前記有機系シランガスおよび前記物質を混合して供給する場合はこれらの混合物を供給するための供給口より下流側）、かつシリコン基板より上流側の領域であることが好ましい。

【0037】また、前記領域の温度は、300℃以上650℃以下であることが好ましい。また、本発明に係る他のシリコン酸化膜の形成方法（請求項5）は、上記シリコン酸化膜の形成方法（請求項1～請求項4）において、前記物質が、フェニル基またはシリコンを含む物質であることを特徴とする。

【0038】本発明（請求項1～請求項5）において、前記酸素源ガスは、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 等の酸素を含むガスからなるガス群から選ばれる少なくとも一種以上、または前記ガス群から選ばれる少なくとも一種以上のガスをマイクロ波放電で励起してできるガスであることが好ましい。

【0039】【作用】本発明（請求項1～請求項5）では、原料ガスに、シリコン酸化膜中に含まれる有機官能基と選択的に反応する物質を添加している。この結果、この物質と有機官能基との反応生成物（以下、第1の反応生成物という）が基板上で生成される。

【0040】また、基板上では、 $O_2$ 等の酸素源ガスと有機系シランガスとが反応して別の反応生成物（以下、第2の反応生成物という）が生成される。この第2の反応生成物の蒸気圧は一般には低い。具体的には、通常の有機系シランガスの蒸気圧よりも低い。

【0041】この結果、第1の反応生成物は、第2の反応生成物よりも一般には蒸気圧が高くなるので、シリコン酸化膜中の有機官能基は、第1の反応生成物の形で除去される。

【0042】このため、シリコン酸化膜中の有機官能基を除去するために、基板を高温に加熱する必要はない。また、除去方法を評価したところ、基板加熱（熱処理）による除去方法や、酸素ラジカル等の照射による除去方法よりも、効率良くシリコン酸化膜内の有機官能基を除去できることが明らかになった。

【0043】したがって、本発明（請求項1～請求項5）によれば、有機官能基を除去するための特別な基板加熱が不要なので下地に悪影響を与えずに、膜質の劣化原因となる有機官能基の残存量が十分に少ないシリコン酸化膜を有機系シランガスを用いたCVD法により形成できるようになる。

【0044】また、有機官能基と上記物質との反応は、シリコン酸化膜の成膜中に起こるので、成膜後に熱処理したり、酸素ラジカル等を照射する除去方法に比べて、能率良く、有機官能基を除去できる。

【0045】また、本発明（請求項2、請求項3）によれば、上記作用効果の他に、凝縮CVD法の作用効果が得られるようになる。また、本発明（請求項3）によれば、

ば、有機系シラン自身は凝縮せず、気体の状態を保つので、有機系シラン中の有機官能基となる構成原子が不要にシリコン酸化膜に取り込まれるのを防止できるようになる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態（実施形態）を説明する。

（第1の実施形態）図1は、本実施形態で用いる成膜装置の概略構成を示す模式図である。

【0047】図中、101は真空槽を示しており、この真空槽101は図示しない排気装置により排気口102を介して高真空中に排気できるようになっており、その到達真空度は $1 \times 10^{-7}$  Torr以上である。

【0048】真空槽101内にはシリコン基板等の基板104を支持するための基板支持台103が設けられている。真空槽101には、ガスを供給するための種々の配管が接続されている。すなわち、真空層101には、酸素源ガスを供給する配管105、有機系シランとしてのテトラ・メチル・シラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、以下、TMSと略記する）を流すための配管115、膜質を改善するための添加物質としてのトルエン（ $\text{C}_7\text{H}_8$ ）を流すための配管125、および窒素ガスを流すための配管130が接続されている。

【0049】酸素を供給するステンレス配管105（酸素供給装置は図示せず）は、ストップ・バルブ106、質量流量計107、ストップ・バルブ108、アタッチメント109を介して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 管111に接続されており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 管111はアタッチメント112を介して真空槽101に接続されている。

【0050】さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 管111の途中には、マイクロ波放電用のキャビティ110が設置されている（マイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示せず）。TMSを供給するための配管115（TMS供給装置は図示せず）は、ストップ・バルブ116、質量流量計117、ストップ・バルブ118、ステンレス配管119を介して真空槽101に接続されている。

【0051】トルエンを供給するための配管125（トルエン供給装置は図示せず）は、ストップ・バルブ126、質量流量計127、ストップ・バルブ128、配管129を介して真空槽101に接続されている。

【0052】配管130を介して流す窒素ガス（窒素ガスの供給装置は図示せず）は、基板104の出し入れのために真空槽101内を大気圧に戻したり、冷却された基板104の温度を室温まで戻す時間を短縮することを目的として真空槽101内の圧力を調整するためのものである。なお、シリコン酸化膜の堆積時に圧力調整のために流しても良い。

【0053】配管130は、ストップ・バルブ131、質量流量計132、ストップ・バルブ133、配管134を介して真空槽101に接続されている。ステンレス

製の基板支持台103の内部には、基板支持台冷却・保温用の銅管135、135'（135はガス供給側の銅管、135'はガス出口側の銅管を示している）が埋込まれており、銅管135は、図2に示す冷却された窒素および室温の窒素ガスの供給装置に接続されている。

【0054】図2を簡単に説明すると、配管201は、窒素ガス供給装置（不図示）に接続されており、ストップ・バルブ202を介して、質量流量計203、ストップ・バルブ204、205を介して図2に示す基板支持台冷却・保温用の銅管135に接続されている。

【0055】ストップ・バルブ205を挟んで枝管206、209が分岐しており、枝管206はストップ・バルブ207を介してスパイラル管208に接続されており、このスパイラル管208はストップ・バルブ210を介して配管209に接続されており、この配管209は配管135につながっている。

【0056】また、スパイラル管208は、液体窒素溜め211に溜められた液体窒素212中に浸されており、スパイラル管208を流れる窒素ガスは概ね液体窒素温度まで冷却される。

【0057】基板104を冷却する場合にはスパイラル管208側を通し、一方、シリコン酸化膜の成膜を終えて冷却した基板104を室温に戻す場合にはストップ・バルブ205を開いて室温の窒素ガスを配管135に供給する。

【0058】これにより、質量流量計203で制御した窒素ガスを液体窒素冷却して銅管135から銅管135'に流すことにより、基板支持台103、基板104を所望の温度に冷却できる。

【0059】図1に戻り、基板支持台103には加熱用の熱源であるシース・ヒーター136が設置されており（電源は図示せず）、このシース・ヒーター136でシリコン基板104を所望の温度に加熱できるようになっている。

【0060】真空槽101の壁面は二重構造になっており、壁面を加熱するための熱源および保温材142が備え付けられている（熱源およびその電源は図示せず）。本実施形態では真空槽101の壁温を80℃に設定する。

【0061】次に上記成膜装置を用いたシリコン酸化膜の形成方法について説明する。まず、真空槽101を大気圧に戻して、基板104としてのシリコン基板を基板支持台103に載せる。なお、真空にした予備室を設け、ロボット・アームを用いて自動でシリコン基板を搬送しても良い。

【0062】次に排気口102を介して到達真空度まで真空槽101内を排気する。このときの到達真空度は、 $1 \times 10^{-7}$  Torrより高真空とする。次に銅管135から銅管135'に冷却した窒素ガスを流して、シリコン基板104を冷却する。基板支持台103の温度は概

ね-100~25℃程度に設定する。この場合の基板温度は-80~25℃程度となる。

【0063】次に基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMSの質量流量計117を概ね1~100cm<sup>3</sup>/min程度に設定するとともに、ストップ・バルブ116, 118を開にしてTMSを真空槽101に導入する。

【0064】次にトルエン用の質量流量計127を概ね1~100cm<sup>3</sup>/min程度に設定するとともに、ストップ・バルブ126, 128を開にしてトルエンも真空槽101に導入する。

【0065】次に酸素用の質量流量計110を1~1000cm<sup>3</sup>/min程度に設定するとともに、ストップ・バルブ106, 108を開にして酸素を真空槽101内に導入する。

【0066】このとき、真空槽101内の圧力は、排気口102のコンダクタンスを変えることにより概ね10m~500Torr程度に設定することができる。その内訳は、TMS分圧が2~200Torr程度、トルエン分圧が0.2~200Torr程度、酸素分圧が2~400Torr程度である。

【0067】次に酸素流量が安定した後マイクロ波電力を概ね100~5kWatt程度印加し、酸素のマイクロ波放電をたてる。マイクロ波放電を起こした時間を成膜開始時間として、成膜時間を変化させてシリコン酸化膜をシリコン基板上に形成する。

【0068】堆積の終了は次のような手順で行なった。まず、マイクロ波電力の出力を切り、マイクロ波放電を停止する。この停止の時間を堆積終了時間とする。

【0069】次にストップ・バルブ128, 118を閉にして、トルエンとTMSの供給を停止し、しかる後にストップ・バルブ108を閉にして酸素ガスの供給を停止する。

【0070】次に図2の装置のストップ・バルブ205を開き、ストップ・バルブ207, 210を閉じて、銅管135から銅管135'に流している冷却された窒素ガスの供給を停止し、その代わりに室温の窒素ガスを供給する。

【0071】そして、窒素用の質量流量計132を1~101/min程度に設定するとともに、ストップ・バルブ131, 133を開にして窒素ガスを配管134から真空槽101内に導入して、真空槽101内をほぼ大気圧に近い圧力にしてシリコン基板を室温に戻す。

【0072】最後に、真空槽101内を大気圧に戻してシリコン基板を取り出し、必要に応じて次のシリコン基板を基板支持台103上に設置する。これで1回のシリコン酸化膜の成膜工程が終了する。

【0073】次に上記成膜装置を用いてトレンチ溝をシリコン酸化膜で埋め込む方法について説明する。まず、図3(a)に示すように、表面にトレンチ溝302が形

成されたシリコン基板301を用意する。トレンチ溝302の開口径dは0.15~2μm、深さhは1μmである。

【0074】次にシリコン基板301を図1の成膜装置の基板支持台103に設置し、先に示した手順に従ってシリコン酸化膜を形成する。シリコン酸化膜の成膜条件は、例えば、TMS流量20cm<sup>3</sup>/min、トルエン流量10cm<sup>3</sup>/min、酸素流量200cm<sup>3</sup>/min、堆積圧力0.2Torr、マイクロ波電力200Watt、基板温度-30℃である。

【0075】このようにしてシリコン酸化膜303を形成した時の堆積時間が1分、4分、8分、10分のときの断面がそれぞれ図3(b)、図3(c)、図3(d)、図3(e)である。これは走査形電子顕微鏡(SEM)で観察したものである。シリコン酸化303膜の堆積速度は、約0.5μm/minであった。

【0076】図3(b)~図3(e)に示すように、シリコン酸化膜303は、トレンチ溝302の底からまるで液体が深いコップに溜まるような形状で堆積し、ボイドが発生しないことが分かる。

【0077】次にこのシリコン酸化膜303(以下、酸化膜Aと呼ぶ)とトルエンを添加しないこと以外は酸化膜Aの成膜条件と同じにして形成したシリコン酸化膜(以下、酸化膜Bと呼ぶ)との堆積形状および膜質を比較した。

【0078】なお、酸化膜Bの成膜条件に関しては、トルエンを添加しない分だけ、堆積圧力が0.14Torrと低くなるので、排気口102に設けてあるコンダクタンスバルブを調整することにより、酸化膜Aと同じ堆積圧力0.2Torrに設定した。

【0079】堆積形状を比較した結果、酸化膜A, Bの埋込み形状はともに先に図3に示したような良好な形状を示した。一方、膜質を比較するために、酸化膜A, Bをフーリエ変換赤外分光計を用いて、透過法で分析した。

【0080】その結果、酸化膜A, Bとも見える吸収ピークは、Si-O-Siのロッキング・ピーク、Si-CH<sub>3</sub>の吸収ピークであった。このうち酸化膜BではSi-O-Siピークに対するSi-CH<sub>3</sub>のピークの比が10%であったのに対し、酸化膜Aでは同じピークの比が0.3%であり、酸化膜Bに比べてCH<sub>3</sub>基が除去されていた。

【0081】なお、いずれの場合も真空槽101の到達真空度が低い場合にはH<sub>2</sub>Oのピークが見られた。このため、真空槽101の到達真空度は、なるべく高真空にしたほうが良い。

【0082】また、図3(e)に示した形状を持つ試料で平坦部に1~3μm程度堆積した酸化膜A, Bの熱処理に対する耐性を調べるために、N<sub>2</sub>雰囲気中で950℃、10~180分程度の熱処理を施した後の形状およ



びストレスを比較した。

【0083】その結果、酸化膜Aは、いずれの温度でも体積収縮率が0.01%以下であり、またクラックが発生することも見られなかった。熱処理前の応力は $0.6 \sim 1.2 \times 10^9 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。

【0084】これに対して、酸化膜Bは、堆積収縮率が20~50%程度であった。また、厚膜化した試料の場合には著しいクラックが堆積直後に既に発生しているのが目視で観察された。具体的には、厚さ $1 \mu\text{m}$ の試料の場合には堆積直後にクラックは見られなかったが、30分の熱処理でクラックが発生した。

【0085】クラックの発生した試料では応力を測定することはできないため、熱処理前の酸化膜Bが形成された試料の応力と10分熱処理後の同試料の応力とをシリコン基板301のそりから測定した。

【0086】その結果、熱処理前は $2 \sim 5 \times 10^9 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、熱処理後は $1 \sim 8 \times 10^{10} \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、酸化膜Bは熱処理で膜質が変質し、応力が増大していることが明らかになった。

【0087】以上の結果から、酸化膜Aは、有機官能基( $\text{CH}_3$ )の含有率、熱処理に対する耐性、熱処理後の応力の点で絶縁膜として優れた特性を示し、これは酸化膜Aが素子分離用の細く高アスペクト比のトレンチ溝を埋め込むための絶縁膜として極めて有効であることを意味している。

(第2の実施形態)次に上記成膜装置を用いた層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0088】まず、図4(a)に示すように、表面にA1配線403が形成されたシリコン基板401を用意する。これは次のようにして作成する。

【0089】まず、シリコン基板401の表面を熱酸化して厚さ $0.2 \mu\text{m}$ の熱酸化シリコン酸化膜402を形成する。次に熱酸化シリコン酸化膜402上にマグネトロン・スパッタリング法を用いてA1配線403となる厚さ $0.9 \mu\text{m}$ のA1-1%Si-0.5%Cu合金膜(A1合金膜)を形成する。

【0090】次にこのA1合金膜上に通常の光露光法を用いてフォトレジストパターンを形成した後、上記フォトレジストパターンをマスクとして上記A1合金を反応性イオン・エッチング(RIE)法でエッチングすることにより、配線幅 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 、配線間スペース $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ でA1配線403を形成する。最後に、上記フォトレジストパターンを酸素により灰化して除去する。

【0091】次にシリコン基板401を図1の成膜装置の基板支持台103に設置し、層間絶縁膜としての厚さ $2 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜404を先に示した手順に従って図4(b)に示すように形成する。

【0092】シリコン酸化膜404の成膜条件は、例えば、TMS流量が概ね $2 \sim 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、酸素

ガス流量が概ね $20 \sim 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、トルエン流量が概ね $2 \sim 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ である。

【0093】このときのTMSの分圧は概ね $0.01 \sim 200 \text{ Torr}$ 、酸素分圧は概ね $0.1 \sim 400 \text{ Torr}$ 、トルエンの分圧は概ね $0.01 \sim 200 \text{ Torr}$ であった。また、堆積圧力は概ね $0.1 \sim 600 \text{ Torr}$ 、基板温度は概ね $-60 \sim 30^\circ\text{C}$ であり、シリコン酸化膜404の堆積速度は、約 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。

【0094】試料の清浄化処理としては、純水洗浄を用いた。A1合金膜上でのシリコン酸化膜404の堆積形状をさらに高めるには、TMSとトルエンを添加する前に酸素のマイクロ波放電で生じるガスのみの雰囲気シリコン基板401を晒して、酸化処理を行なうと、A1合金膜上におけるシリコン酸化膜404の堆積形状を効果的に改善することができる。

【0095】図4(b)に示すように、シリコン酸化膜404は、いずれの配線間にも巣無く埋込まれていた。すなわち、配線間スペース $0.2 \mu\text{m}$ 、配線の厚さ $0.9 \mu\text{m}$ の隙間、つまり、アスペクト比4.5の高アスペクト比の隙間でも巣を生じる埋込むことができた。

【0096】また、このシリコン酸化膜404の絶縁膜としての性質も先に示したシリコン酸化膜303(酸化膜A)のそれとはほぼ同様に優れていた。ただし、本実施形態では、シリコン酸化膜404の下にA1合金の配線403膜があるため、熱処理は $650^\circ\text{C}$ までしか行なわなかった。

【0097】この処理温度で、シリコン酸化膜404にひび割れが生じたり、応力が増大したりすることは見られなかった。特に、シリコン基板401を加熱しながらシリコン基板401からの放出ガスを質量分析器で分析したが、 $500^\circ\text{C}$ まで顕著な放出ガスは見られなかった。 $500^\circ\text{C}$ 以上で $\text{C}_x\text{H}_y$ のピークが見えてきた。しかし、架橋反応が進行すれば現われてくる $\text{H}_2\text{O}$ のピークは、 $650^\circ\text{C}$ まで見られなかった。 $\text{C}$ 、 $\text{H}$ の含有量が減っているのも第1の実施形態と同様であった。

(第3の実施形態)図5は、本実施形態で用いる成膜装置の概略構成を示す模式図である。

【0098】図中、501は真空槽を示しており、この真空槽501は排気口502を介して高真空に排気でき、その到達真空度は $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 以上である。なお、排気装置、圧力調整のためのコンダクタンスバルブなどの排気系は図が繁雑になるので示していない。

【0099】第1の実施形態の成膜装置の場合と同様に、真空槽501の到達真空度は堆積する $\text{SiO}_2$ に取り込まれる $\text{H}_2\text{O}$ の量に影響してくるので、なるべく高真空の到達真空度にするほうが良い。

【0100】真空槽501内にはシリコン基板等の基板505を載置するための基板支持台503、基板支持台503に高周波電圧を印加するための電極504が設置

されている。なお、図中、537は電極504に高周波電圧を印加するための高周波電源を示している。

【0101】真空槽501には、ガスを供給するための種々の配管が接続されている。すなわち、真空槽501には、酸素( $O_2$ )を供給する配管506、TMSを供給するための配管515、トルエンを供給するための配管525、および窒素ガスを供給するための配管530が接続されている。

【0102】酸素を供給する配管506(酸素供給装置は図示せず)は、ストップバルブ507、質量流量計508、ストップバルブ509、配管510を介して真空槽501に接続されている。なお、配管506としては、例えば、ステンレス製のものをを用いる。

【0103】TMSを供給するための配管515(TMS供給装置は図示せず)は、ストップ・バルブ516、質量流量計517、ストップ・バルブ518、ステンレス配管519を介して真空槽501に接続されている。

【0104】トルエンを供給するための配管525(トルエンの供給装置は図示せず)は、ストップ・バルブ526、質量流量計527、ストップ・バルブ528、配管529を介して真空槽501に接続されている。

【0105】配管530を介して流す窒素ガス(窒素ガスの供給装置は図示せず)は、基板505を出し入れするために真空槽501内を大気圧に戻したり、冷却された基板505の温度を室温まで戻す時間を短縮することを目的として真空槽501内の圧力を調整するために流す。

【0106】配管530は、ストップ・バルブ531、質量流量計532、ストップ・バルブ533、配管534を介して真空槽501に接続されている。ステンレス製の基板支持台503の内部には、銅管535(535はガス供給側の銅管、535'はガス出口側を銅管を示す)が埋込まれており、銅管535は、先に第1の実施形態で示したように図2に示す冷却された窒素ガスおよび室温の窒素ガスの供給装置に接続されている。

【0107】基板支持台503には加熱用の熱源であるシース・ヒーター536が設置されており、このシース・ヒーター536で基板505を所望の温度に加熱することができるようになっている(シース・ヒーターの電源は図示せず)。

【0108】真空槽501の壁面は二重構造になっており、壁面を加熱するための熱源および保温材542が備え付けられている(熱源およびその電源は図示せず)。本実施形態では真空槽501の壁温を80℃に設定する。

【0109】次に上記成膜装置を用いたシリコン酸化膜の形成方法について説明する。まず、真空槽501を大気圧に戻して、基板505としてのシリコン基板を基板支持台503上に載せる。次に排気口502を介して到達真空度まで真空槽501内を排気する。このとき、到

達真空度が $1 \times 10^{-7}$  Torrよりも高真空になるようにする。

【0110】そして、真空槽501内が到達真空度に達したのを確認した後、シリコン基板を冷却するための冷却された窒素ガスを銅管535から銅管535'に流し、シリコン基板を冷却する。基板支持台503の温度は概ね-100~25℃程度に設定する。このときの基板温度は-80~25℃程度となる。

【0111】次に基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMS用の質量流量計517を概ね1~100 cm<sup>3</sup>/min程度に設定し、ストップ・バルブ516、518を開にしてTMSを真空槽501に導入する。

【0112】次にトルエン用の質量流量計525を概ね1~100 cm<sup>3</sup>/min程度に設定し、ストップ・バルブ526、528を開にしてトルエンも真空槽501に導入する。

【0113】次に酸素用の質量流量計510を1~100 cm<sup>3</sup>/minに設定し、ストップ・バルブ506、508を開にして酸素ガスを真空槽501内に導入する。このとき、真空槽501内の圧力は、排気口502のコンダクタンスを変えることにより概ね10 m~500 Torr程度にすることができた。その内訳は、TMS分圧が2~200 Torr程度、トルエン分圧が0.2~200 Torr程度、酸素分圧が2~400 Torr程度である。

【0114】そして、酸素流量が安定したら、13.56 MHzの高周波電圧を高周波電源537により電極504に印加し、概ね100 Watt~5 kWattの電力で高周波放電を起こした。高周波放電を起こした時間を成膜開始時間として、成膜時間を変化させてシリコン酸化膜をシリコン基板505上に堆積した。

【0115】堆積の終了は次のような手順で行なった。まず、高周波電圧の印加を停止し、高周波放電を停止する。この停止の時間を堆積終了時間とした。

【0116】次にストップ・バルブ528、518を閉にして、トルエンとTMSの供給を停止し、ストップ・バルブ508を閉にして酸素ガスの供給を停止する。次に図2の装置のストップ・バルブ205を開き、ストップ・バルブ207、210を閉じて、銅管535から銅管535'に流している冷却用の窒素ガスの供給を停止し、その代わりに室温の窒素ガスを供給する。

【0117】最後に、第1の実施形態と同様にシリコン基板を取り出す。次に上記成膜装置を用いてトレンチ溝をシリコン酸化膜で埋め込む方法について説明する。

【0118】まず、図3(a)に示すように、表面にトレンチ溝302が形成されたシリコン基板301を用意する。トレンチ溝302の開口径dは0.15~2 μm、深さhは4 μmである。

【0119】次にシリコン基板301を図5の成膜装置

の基板支持台503に設置し、先に示した手順に従ってシリコン酸化膜を形成する。シリコン酸化膜の成膜条件は、例えば、TMS流量 $20\text{ cm}^3/\text{min}$ 、トルエン流量 $10\text{ cm}^3/\text{min}$ 、酸素流量 $200\text{ cm}^3/\text{min}$ 、堆積圧力 $0.2\text{ Torr}$ 、高周波電力 $200\text{ Watt}$ 、基板温度 $-30^\circ\text{C}$ である。

【0120】このようにしてシリコン酸化膜303を形成した時の堆積時間が1分、4分、8分、10分のときの断面がそれぞれ図3(b)、図3(c)、図3(d)、図3(e)である。

【0121】図3(b)～図3(e)に示すように、シリコン酸化膜303は、トレンチ溝302の底からまるで液体が深いコップに溜まるような形状で堆積し、ボイドが発生しないことが分かる。

【0122】次にこのシリコン酸化膜303(以下、酸化膜Cと呼ぶ)とトルエンを添加しないこと以外は酸化膜Cの成膜条件と同じにして形成したシリコン酸化膜(以下、酸化膜Dと呼ぶ)との堆積形状および膜質を比較した。

【0123】なお、酸化膜Dの成膜条件に関して、トルエンを添加しない分だけ、堆積圧力が $0.14\text{ Torr}$ と低くなるので、排気口502に設けてあるコンダクタンスバルブを調整することにより、酸化膜Cと同じ圧力 $0.2\text{ Torr}$ に設定した。

【0124】堆積形状を比較した結果、酸化膜C、Dの埋込み形状はともに図3に示したような良好な形状を示した。一方、膜質を比較するために、酸化膜C、Dをフーリエ変換赤外分光計を用いて、透過法で分析した。

【0125】その結果、酸化膜C、Dとも見える吸収ピークは、 $\text{Si-O-Si}$ のロッキング・ピーク、 $\text{Si-CH}_3$ の吸収ピークであった。このうち酸化膜Dでは $\text{Si-O-Si}$ ピークに対する $\text{Si-CH}_3$ のピークの比が10%であったのに対し、酸化膜Cでは同じピークの比が0.3%であり、酸化膜Dに比べて $\text{CH}_3$ 基が除去されていた。

【0126】また、図3(e)に示した形状を持つ試料で平坦部に $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度堆積した酸化膜C、Dの熱処理に対する耐性を調べるために、 $\text{N}_2$ 雰囲気で $950^\circ\text{C}$ 、 $10\sim 180$ 分程度の熱処理を施した後の形状およびストレスを比較した。

【0127】その結果、酸化膜Cは、いずれの温度でも体積収縮率が0.01%以下であり、またクラックが発生することも見られなかった。熱処理前の応力は $0.6\sim 1.2\times 10^9\text{ dyne}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。

【0128】これに対して、酸化膜Dは、堆積収縮率が20～50%程度であった。また、厚膜化した試料の場合には著しいクラックが堆積直後に既に発生しているのが目視で観察された。具体的には、厚さ $1\mu\text{m}$ の試料の場合には堆積直後にクラックは見られなかったが、30分の熱処理でクラックが発生した。

【0129】クラックの発生した試料では応力を測定することはできないため、熱処理前の酸化膜Dが形成された試料の応力と10分熱処理後の同試料の応力とをシリコン基板301のそりから測定した。

【0130】その結果、熱処理前は $2\sim 5\times 10^9\text{ dyne}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、熱処理後は $1\sim 8\times 10^{10}\text{ dyne}\cdot\text{cm}^{-2}$ であり、酸化膜Dは熱処理で膜質が変質し、応力が増大することが明らかになった。

【0131】以上の結果から、酸化膜Cは、有機官能基( $\text{CH}_3$ )の含有率、熱処理に対する耐性、熱処理後の応力の点で絶縁膜として優れた特性を示し、これは酸化膜Aが素子分離用の細く高アスペクト比のトレンチ溝を埋め込むための絶縁膜として極めて有効であることを意味している。

(第4の実施形態)次に図5の成膜装置を用いた層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0132】まず、図4(a)に示すように、表面にA1配線403が形成されたシリコン基板401を用意する。次にシリコン基板401を先に示した真空槽501内の基板支持台503に設置し、先に示した手順に従って層間絶縁膜としての厚さ $2\mu\text{m}$ のシリコン酸化膜404を図4(b)に示すように形成する。

【0133】シリコン酸化膜404の成膜条件は、例えば、TMS流量が概ね $2\sim 40\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 、酸素ガス流量が概ね $20\sim 400\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 、トルエン流量が概ね $2\sim 40\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ である。

【0134】このときのTMSの分圧は概ね $0.01\sim 200\text{ Torr}$ 、酸素分圧は概ね $0.1\sim 400\text{ Torr}$ 、トルエンの分圧は概ね $0.01\sim 200\text{ Torr}$ であった。また、堆積圧力は概ね $0.1\sim 600\text{ Torr}$ 、基板温度は概ね $-60\sim 30^\circ\text{C}$ であり、シリコン酸化膜404の堆積速度は、約 $0.2\sim 0.8\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ であった。

【0135】試料の清浄化処理としては、純水洗浄を用いた。A1合金膜上でのシリコン酸化膜404の堆積形状をさらに高めるには、TMSとトルエンを添加する前に酸素のマイクロ波放電で生じるガスだけの雰囲気シリコン基板401を晒して、酸化処理をするとA1合金膜上におけるシリコン酸化膜404の堆積形状を効果的に改善することができる。

【0136】本実施形態でも、図4(b)に示すように、シリコン酸化膜404は、いずれの配線間にも果無く埋込まれていた。すなわち、配線間スペース $0.2\mu\text{m}$ 、配線の厚さ $0.9\mu\text{m}$ の隙間、つまり、アスペクト比4.5の高アスペクト比の隙間でも果を生じる埋込むことができた。

【0137】また、このシリコン酸化膜404の絶縁膜としての性質も先に示したシリコン酸化膜303(酸化膜C)のそれとほぼ同様に優れていた。ただし、シリコン酸化膜404の下にA1合金の配線403膜があるた

め、熱処理は650℃までしか行なわなかった。

【0138】この処理温度で、シリコン酸化膜404にひび割れが生じたり、応力が増大したりすることは見られなかった。特に、シリコン基板401を加熱しながらシリコン基板401からの放出ガスを質量分析器で分析したが、500℃まで顕著な放出ガスは見られなかった。500℃以上で $C_xH_y$ のピークが見えてきた。しかし、架橋反応が進行すれば現われてくる $H_2O$ のピークは、650℃まで見られなかった。 $C$ 、 $H$ の含有量が減っているのも第2の実施形態の場合と同様であった。

(第5の実施形態)図6は、本実施形態で用いる成膜装置の概略構成を示す模式図である。

【0139】図中、801は石英製の反応炉を示しており、この反応炉801の外側には電気ヒーター802、802'が配置されている。一方、石英管801の内側にはグラファイト製の基板支持台803が設置されており、この基板支持台803上には基板804が載置されている。

【0140】グラファイト製の基板支持台804の内部には、図1、図5の成膜装置と同様に、冷却用の銅管(不図示)が埋め込まれており、液体窒素で冷却した窒素ガスを流すことにより基板支持台803およびシリコン基板804を冷却できるようになっている。なお、冷却窒素供給装置は図示していないが、それは図2のそれとほとんど同じである。

【0141】基板804の温度を制御するため、基板804をあらかじめ熱電対を取り付けた基板支持台803に載置し、冷却用液体窒素を流したときの流量と基板804に取り付けた熱電対が示す温度と基板支持台803に取り付けた熱電対との対応を取った。

【0142】その結果、冷却液体窒素流量を $100\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \sim 301 \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲で変化させると、基板支持台804に取り付けた熱電対の温度は $-80 \sim -30^\circ\text{C}$ 、基板804に取り付けた熱電対の温度は $-72 \sim -25^\circ\text{C}$ であった。このようにして冷却用窒素ガス流量と基板温度の較正曲線を作成した。

【0143】次に石英管801の外側に取り付けられているヒーター802、802'の温度を上げながら同様にして石英管801の内側に設けた熱電対の温度と、基板支持台803に取り付けた熱電対温度と、基板803に取り付けた熱電対温度との対応関係を調べた。

【0144】各々の石英管温度(これはヒーターに投入した電力の関数となる)のときの基板支持台温度(これは冷却管に流す冷却用窒素ガス流量の関数となる)と基板温度との対応関係を取り、基板温度の較正曲線を作った。

【0145】石英管301の内側の温度が $200 \sim 650^\circ\text{C}$ のとき、冷却用窒素ガス流量を $100\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \sim 301 \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲で変化させると、基板支持台温度は $-80 \sim 10^\circ\text{C}$ 、基板温度は $-70 \sim -20$

℃であった。

【0146】以後、基板温度の制御には、ここで作った較正曲線を用い、冷却用窒素ガス流量とヒーター802、802'にかけた電力から算出した。石英管801の一端にはT字型のステンレス管805が取り付けられており、このステンレス管805の左右端は基板出し入れ用の真空フランジ807、807'が取り付けられている。

【0147】また、ステンレス管805の下端は排気用の配管806を介して高真空排気装置(不図示)にされており、この高真空排気装置により到達真空度で $5 \times 10^{-8}\text{ Torr}$ 以上の高真空に反応管801内を排気することができるようになっている。また、ステンレス管805には、圧力を測定するための圧力計809が取り付けられている。

【0148】石英管805の他端には各種ガスを供給するための配管を取り付けた真空フランジ808が取り付けられている。すなわち、真空フランジ808には、TMS、酸素( $O_2$ )、トルエンおよび窒素( $N_2$ )のガスをそれぞれ供給する配管811、821、831、841が取り付けられている。これら真空フランジ807、807'、808で反応管801内の真空が保たれる。

【0149】TMSを流すための配管811(TMS供給装置は図示せず)は、ストップ・バルブ812、質量流量計813、ストップ・バルブ814、配管815を介して真空フランジ808に接続されている。

【0150】酸素を流すための配管821(酸素供給装置は図示せず)は、ストップ・バルブ822、質量流量計823、ストップ・バルブ824、アタッチメント825を介して $Al_2O_3$ 管826に接続されている。

【0151】この $Al_2O_3$ 管826はアタッチメント827を介して真空フランジ808に接続されている。また、 $Al_2O_3$ 管826にはマイクロ波電力を供給するためのキャビティ828(マイクロ波電源および配線は図示せず)が取り付けられている。

【0152】トルエンを流すための配管831(トルエン供給装置は図示せず)は、ストップ・バルブ832、質量流量計833、ストップ・バルブ834、配管835を介して真空フランジ808に接続されている。

【0153】窒素を流すための配管841(窒素供給装置は図示せず)は、ストップ・バルブ842、質量流量計843、ストップ・バルブ844、配管845を介して真空フランジ808に接続されている。

【0154】次に上記成膜装置を用いたシリコン酸化膜の形成方法について説明する。まず、真空炉801をガス供給系、真空排気系と切り離した後、大気圧に戻して、真空フランジ807、807'を開けて基板804としてのシリコン基板を基板支持台803上に設置する。

【0155】次に真空フランジ807を閉じて、排気口806を介して高真空排気ポンプで真空炉801内を排気する。このとき、真空炉801内の到達真空度は $2 \times 10^{-8}$  Torrである。

【0156】次に基板支持台803に冷却された窒素ガスを概ね $1 \sim 20 \text{ l min}^{-1}$ 流して、基板支持台803およびシリコン基板804を冷却する。このとき、基板温度は概ね $-80 \sim -30^\circ\text{C}$ であった。

【0157】次にヒーター802、802'に電力を与えて、徐々に真空炉801を加熱する。真空炉801の壁面に設けた熱電対が例えば $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の値を示したとき、基板支持台の温度は $-60 \sim -30^\circ\text{C}$ であり、構成曲線から推定した基板温度は $-50 \sim -10^\circ\text{C}$ となる。

【0158】基板温度が安定した後、質量流量計813を概ね $10 \sim 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に設定し、ストップ・バルブ812、814を開にして、TMSを真空炉801に導入する。

【0159】同様に、質量流量計833を概ね $10 \sim 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に設定し、ストップ・バルブ832、834を開にして、トルエンを真空炉801内に導入する。

【0160】次に質量流量計823を概ね $100 \sim 400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に設定し、ストップ・バルブ822、824を開にして、酸素ガスを真空炉801に導入する。そして、酸素ガス流量が安定したら、マイクロ波電源のスイッチをオンにしてマイクロ波電力をキャビティ828に印加する。このときの印加マイクロ波電力は、概ね $100 \sim 2000 \text{ Watt}$ とする。このマイクロ波電力印加とほぼ同時にマイクロ波放電が生じ、この時刻を堆積開始時間とする。

【0161】堆積の終了は次のようにして行なう。まず、所望の堆積時間が経過したら、マイクロ波電力の供給を停止しマイクロ波放電を停止する。しかる後、速やかにTMSの供給をストップ・バルブ814を閉にして停止する。この時刻が堆積終了時間である。

【0162】次にトルエン、酸素の供給を停止した後、真空炉801内を真空に排気しながら、ヒーター802、802'に印加している電圧を徐々に下げていき真空炉801の壁温を室温まで戻すとともに、基板支持台803を冷却している窒素ガスの供給を停止し、その代わりに室温の窒素ガスを流して基板支持台803およびシリコン基板を室温まで戻す。

【0163】このとき、配管841を通じて窒素ガスを流して真空炉801内をなるべく大気圧に近い圧力にすると冷却効果が大きく、より短時間で真空炉801の管壁、基板支持台803、基板804を室温に戻すことができる。

【0164】そして、部位の温度が室温に戻ったら、配管841を通して窒素ガスを流し、真空炉801内を大

気圧に戻す。最後に、真空フランジ807、807'を開けて基板804を取り出す。これで1回のシリコン酸化膜の形成工程が終了し、必要に応じてこのまま次のシリコン基板804を基板支持台803に設置して工程を続ける。

【0165】このようにして形成したシリコン酸化膜のトレンチ溝の埋込み形状は、第1、第2の実施形態で示したものとほとんど変わることがなかった。大きく違うのは、シリコン酸化膜に取り込まれているC、Hの量であった。

【0166】以下にこのC、Hの量の違いについて説明する。第1、第2の実施形態のシリコン酸化膜は、上述した通りに従来の凝縮CVDで得られたシリコン酸化膜に比較して、CおよびHの取り込みの少ない膜である。しかし、それでもフーリエ変換赤外分光光度計で分析するとSi-O-Siの吸収ピークに比較して0.3%のSi-CH<sub>3</sub>の吸収ピークが観察された。

【0167】本実施形態で得られたシリコン酸化膜には、フーリエ変換赤外分光光度計では、Si-CH<sub>3</sub>のピークはもちろんのこと、CおよびHに関係するピークは全く検出できなかった。

【0168】次に本実施形態で得られたシリコン酸化膜を二次イオン質量分析計(SIMS)で分析したところ、シリコン酸化膜の表面10nm付近、およびシリコン酸化膜と下地シリコン基板との界面の部分にそれぞれ10atom%、0.02atom%のCとそれに付随して若干の水素原子が検出されたのみであった。

【0169】表面のCはシリコン基板を大気中に取り出したときに大気中に浮遊しているハイドロ・カーボン(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)が付着したのと、堆積の終了時にマイクロ波放電を終了してからもおおくばくかの時間TMS、トルエンを流さざるをえなかったため生じたものと思われる。

【0170】このため、シリコン基板を真空搬送にしたり、堆積の終了のシーケンスを変えることにより、表面のCおよびHはさらに減少できる。同様に、シリコン基板との界面に存在するCおよびHも堆積開始のガスの供給のシーケンスに依存するので、これも堆積開始の条件を最適化することでさらに低減できる。

【0171】このようにシリコン酸化膜中の含有CおよびHの量を低減することにより、堆積直後の応力は $0.4 \sim 1.2 \times 10^{-8} \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、窒素雰囲気1気圧、 $950^\circ\text{C}$ 、60分の熱処理後の応力は $0.6 \sim 1.2 \times 10^{-8} \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、膜収縮は評価できないほどであった。

【0172】また、吸水性を調べたが、全く吸水性を示さなかった。すなわち、本実施形態のシリコン酸化膜は、熱酸化により形成したシリコン酸化膜の性能に匹敵することが分かった。

【0173】なお、本実施形態ではシリコン基板上での

堆積について示したが、温度等の堆積条件を考えれば、層間絶縁膜としてAl合金上にも同様に堆積することができ、事実実験してみると同様の性能を示した。ただし、本実施形態で示したシリコン酸化膜の下地にAl合金があるため、熱処理温度は600℃までしか上げていない。

【0174】なお、本発明は上述した実施例に限定されるものではない。例えば、上記実施例では、TMS、トルエン、酸素の組み合わせの場合について説明したが、本発明は、有機シランとして、例えば、テトラエチルシラン( $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )、テトラメトキシシラン( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ )、テトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{H}_5)_4$ )、ヘキサメチルジシロキサン( $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ )、テトライソプロポキシシラン( $\text{Si}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4$ )などのアルコキシシランガスを用いても同様の効果があった。

【0175】また、膜質改善の添加物質としては、トルエン以外でも、例えば、キシレン、フェニルトリメチルシラン、ジフェニルトリメチルシラン等の他のフェニル基を含む物質若しくはこれら物質の混合物を用いても、シリコン酸化膜中のアルキル基等の有機官能基を効果的に除去できるようになる。

【0176】また、酸素源ガスとしては、 $\text{O}_2$  ガス以外でも、例えば、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  など他の酸素原子を含む物質のガスや、上記酸素源ガスをマイクロ波放電で励起してできるガスを用いても同様の効果があった。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施できる。

#### 【0177】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、高品質のシリコン酸化膜を下地に悪影響を与えずに有機系シランガスを用いたCVD法により形成できるようになる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】第1、第2の実施形態のシリコン酸化膜の形成方法で用いる成膜装置の概略構成を示す模式図

【図2】図1の成膜装置に接続された窒素ガス供給装置の概略構成を示す模式図

【図3】第1、第3の実施形態の方法により形成されたシリコン酸化膜の形状を示す断面図

【図4】第2、第4の実施形態の方法により形成されたシリコン酸化膜の形状を示す断面図

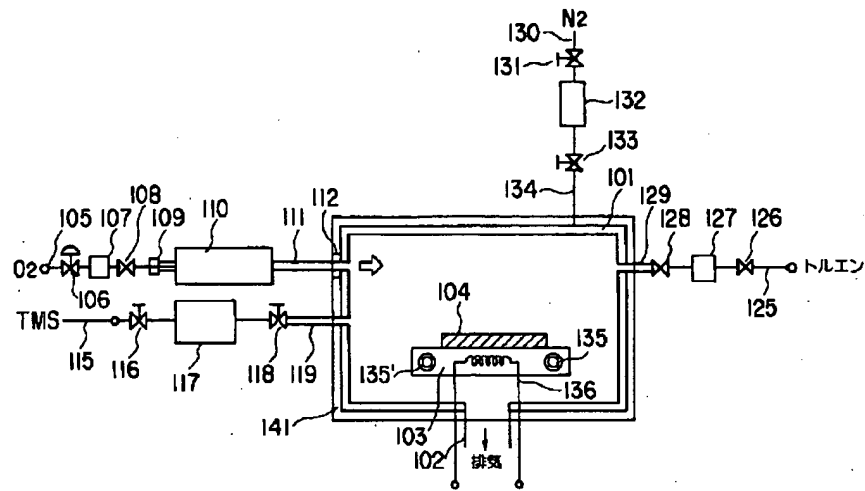
【図5】第3、第4の実施形態のシリコン酸化膜の形成方法で用いる成膜装置の概略構成を示す模式図

【図6】第5の実施形態のシリコン酸化膜の形成方法で用いる成膜装置の概略構成を示す模式図

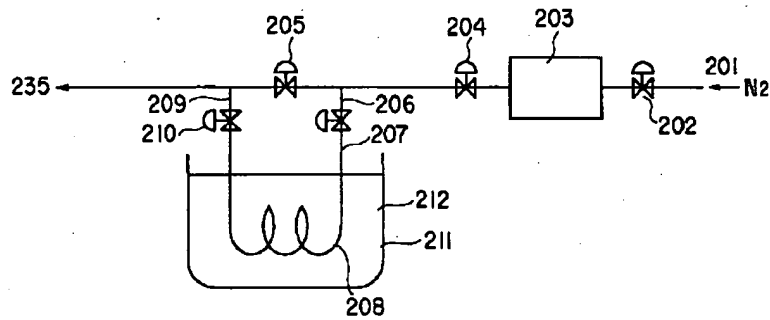
#### 【符号の説明】

101…真空槽、102…排気口、103…基板支持台、104…基板、106…ストップ・バルブ、107…質量流量計、108…ストップ・バルブ、109…アタッチメント、110…キャビティ、111… $\text{Al}_2\text{O}_3$ 管、112…アタッチメント、115…配管、116…ストップ・バルブ、117…質量流量計、118…ストップ・バルブ、119…ステンレス配管、125…配管、126…ストップ・バルブ、127…質量流量計、128…ストップ・バルブ、129…配管、130…配管、131…ストップ・バルブ、132…質量流量計、133…ストップ・バルブ、134…配管、135、135'…銅管、136…シース・ヒーター、141…保温材  
201…配管、202…ストップ・バルブ、203…質量流量計、204、205…ストップ・バルブ、205…ストップ・バルブ、206、208…枝管、207…ストップ・バルブ、208…スパイラル管、210…ストップ・バルブ、211…液体窒素溜め、212…液体窒素、301…シリコン基板、302…トレンチ溝、303…シリコン酸化膜、401…基板、402…熱酸化シリコン酸化膜、403…配線、404…シリコン酸化膜、501…真空槽、502…排気口、503…基板支持台、504…高周波電圧を印加するための電極、505…シリコン基板、506…配管、507…ストップ・バルブ、508…質量流量計、509…ストップ・バルブ、510…配管、515…配管、516…ストップ・バルブ、517質量流量計、518…ストップ・バルブ、519…ステンレス配管、525…配管、526…ストップ・バルブ、527…質量流量計、528…ストップ・バルブ、529…配管、530…配管、531…ストップ・バルブ、532…質量流量計、533…ストップ・バルブ、534…配管、535、535'…銅管、536…シース・ヒーター、541…熱源、601…シリコン基板、602…トレンチ溝、603…シリコン酸化膜、701…反応炉、702、702'…電気ヒーター、703…基板支持台、704…基板、705…ステンレス管、706…排気用の配管、707、708…真空フランジ、709…圧力計、711…配管、712…ストップ・バルブ、713…質量流量計、714…ストップ・バルブ、715…配管、721…配管、722…ストップ・バルブ、723…質量流量計、724…ストップ・バルブ、725…アタッチメント、726… $\text{Al}_2\text{O}_3$ 管、727…アタッチメント、728…キャビティ、731…配管、732…ストップ・バルブ、733…質量流量計、734…ストップ・バルブ、735…配管

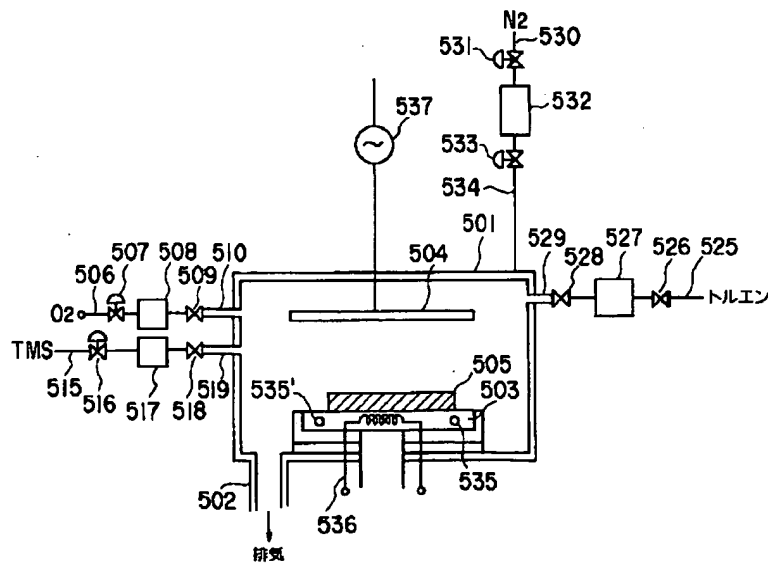
【図1】



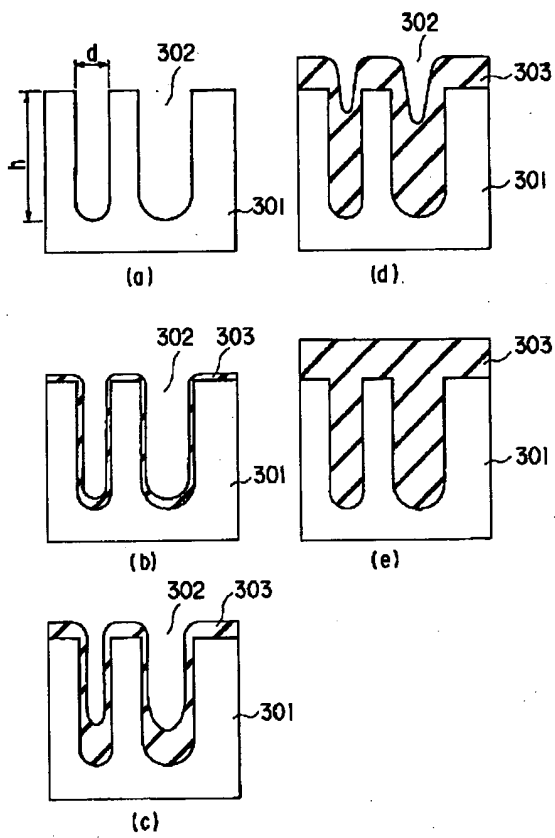
【図2】



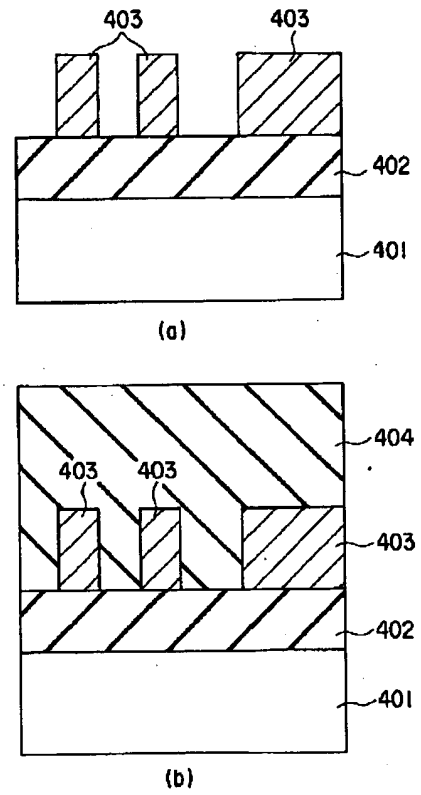
【図5】



【図3】



【図4】



【図6】

